



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 834 529 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
08.04.1998 Patentblatt 1998/15

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08J 9/00, C08L 25/06,  
C08K 3/00, C08K 13/02  
// (C08K3/00, 3:22, 3:32),  
(C08K13/02, 3:22, 5:49)

(21) Anmeldenummer: 97117083.2

(22) Anmeldetag: 02.10.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 04.10.1996 DE 19640886

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Scherzer, Dietrich, Dr.  
67433 Neustadt (DE)

- Hahn, Klaus, Dr.  
67281 Kirchheim (DE)
- Lorenz, Maria, Dr.  
67281 Kirchheim (DE)
- Herrmann, Günter, Dr.  
67133 Maxdorf (DE)
- Dietzen, Franz-Josef, Dr.  
67071 Ludwigshafen (DE)
- Ehrmann, Gerd, Dr.  
67146 Deidesheim (DE)
- Naegle, Dieter, Dr.  
67550 Worms (DE)

(54) Halogenfreie Flammenschutzmittel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate

(57) Die Erfindung betrifft teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die ein flüchtiges Treibmittel sowie als halogenfreies Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid enthalten, sowie daraus hergestellte Schaumstoffe, die den Brandtest B 2 (nach DIN 41 02) bestehen.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft halogenfreie Flammenschutzmittel enthaltende, teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, ihre Herstellung sowie daraus hergestellte Schaumstoffe.

5 Polystyrolpartikelschaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und haben sich auf vielen Gebieten bewährt. Die Herstellung derartiger Schaumstoffe erfolgt durch Aufschäumen von mit Treibmitteln imprägnierten teilchenförmigen Styrolpolymerisaten und nachfolgendes Verschweißen der so hergestellten Schaumpartikel zu Formkörpern. Ein wesentliches Einsatzgebiet ist die Wärmedämmung im Bauwesen.

Bei vielen Anwendungen von Schaumstoffen, insbesondere im Bauwesen, wird gefordert, daß die Schaumstoffe 10 flammgeschützt ausgerüstet sind. Es ist bekannt, daß dies durch Zusatz von Flammenschutzmitteln, z.B. von Bromverbindungen, erreicht werden kann. Ein Gehalt von Bromverbindungen im Schaumstoff ist jedoch nicht unbedenklich, da im Brandfall korrosive Rauchgase entstehen können. Man hat deshalb versucht, von anderen Kunststoffen her bekannte halogenfreie Flammenschutzmittel einzusetzen, wie roten Phosphor oder Phosphorsäureester. Dabei zeigte sich aber, daß die entsprechenden Schaumstoffe den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) nicht bestehen.

15 Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate bereitzustellen, die halogenfreie Flammenschutzmittel enthalten und zu Schaumstoffen verarbeitbar sind, die den Brandtest B 2 bestehen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Flammschutzmittelmischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid.

20 Gegenstand der Erfindung sind also teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die ein flüchtiges Treibmittel sowie als Flammenschutzmittel mindestens 12 Gew.-% einer Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid enthalten.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind verschiedene Verfahren zur Herstellung dieser expandierbaren Styrolpolymerisate sowie flammfest ausgerüstete Polystyrol-Schaumpartikel und deren Verwendung zur Herstellung von 25 Schaumstoffen, die den Brandtest B 2 bestehen.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten als Polymermatrix insbesondere Homopolystyrol oder Styrolcopolymerisate mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polymeren, an ethylenisch ungesättigten Comonomeren, insbesondere Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril oder  $\alpha$ -Methylstyrol. Auch Blends aus Polystyrol und Copolymeren, insbesondere Polyacrylnitril und Polyphenylenether sind möglich.

30 Die Styrolpolymerisate können die üblichen und bekannten Hilfsmittel und Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Keimbildner, UV-Stabilisatoren, Kettenüberträger, Treibmittel, Weichmacher, Ruß, Pigmente und Antioxidantien. Sie werden mit den üblichen und bekannten Beschichtungsmitteln beschichtet, beispielsweise Metallstearaten, Glycerinstern und feinteiligen Silikaten. Ihre Partikelgröße liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 2 mm.

Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate enthalten mindestens 12 Gew.-%, vorzugsweise 15 35 bis 30 Gew.-%, einer Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid.

Als wasserabspaltende Metallhydroxide werden vorzugsweise Magnesiumhydroxid und/oder Aluminiumhydroxid eingesetzt.

Als Phosphorverbindungen können anorganische oder organische Phosphate, Phosphite oder Phosphonate oder auch roter Phosphor eingesetzt werden. Bevorzugte Phosphorverbindungen sind Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Ammoniumpolyphosphat oder Dimethylphosphonat. 40

Die teilchenförmigen expandierbaren Styrolpolymerisate können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden.

Bei einem bevorzugten Verfahren wird in einem Extruder die Flammschutzmittelmischung in geschmolzenes Polystyrol eingearbeitet, die Schmelze danach granuliert und das Granulat mit Treibmittel nachimprägniert, vorzugsweise in 45 wäßriger Suspension.

Bei einem anderen Verfahren wird in einem Extruder treibmittelhaltiges Polystyrol aufgeschmolzen, in die Schmelze wird die Flammschutzmittelmischung eingearbeitet und danach die Schmelze ausgepreßt und granuliert.

Schließlich kann man auch in einem Extruder Polystyrol aufschmelzen, in die Schmelze Treibmittel und die Flammschutzmittelmischung einarbeiten und danach die Schmelze auspressen und granulieren.

50 Die erfindungsgemäßen expandierbaren Styrolpolymerisate können zu Polystyrol-Schaumpartikeln, vorzugsweise mit einer Dichte von 10 bis 50 g · l<sup>-1</sup> und einer Partikelgröße von 2 bis 10 mm, aufgeschäumt werden. Hierzu werden die expandierbaren Teilchen vorgeschäumt. Dies geschieht durch Erwärmen mit Wasserdampf in sogenannten Vorschäumern.

Die so vorgeschäumten Partikel werden danach zu Formkörpern verschweißt. Hierzu werden die vorgeschäumten 55 Partikel in nicht gasdicht schließende Formen gebracht und mit Wasserdampf beaufschlagt. Nach Abkühlen können die Formteile entnommen werden.

Dabei entstehen Schaumstoffe, die den Brandtest B 2 bestehen.

Beispiele:

#### Herstellung des Minigranulats

5 In den Beispielen wurde Polystyrol des Typs VPT der BASF AG (Mw etwa 200000) verwendet, das einen Melt-Flow-Index MFI (210°C/10 kp) von 70,4 ml/10 min und eine Viskositätszahl von 75 ml/g (0,5 % in Toluol, bei 25°C nach DIN 53 726) hatte. Das Polystyrolgranulat wurde in einem Schaufelmischer (Typ Lödige) mit den in der Tabelle angegebenen Mengen an Flammschutzmitteln vermischt. Das mit den Flammschutzmitteln vermischte Granulat wurde anschließend in einem Zweischnellen-Extruder (Werner & Pfleiderer, Stuttgart) mit einem Schneckendurchmesser  
10 von 30 mm (ZSK 30) aufgeschmolzen, in Stangform extrudiert, in einem Wasserbad gekühlt und anschließend mittels rotierender Messer granuliert. Die mittlere Partikelgröße betrug 1 x 1,5 mm. Das so hergestellte Granulat hatte eine Viskositätszahl von 69 ml/g.

#### Umperlung zum treibmittelhaltigen Granulat

15 Jeweils 6 kg des so hergestellten Minigranulats wurden in einen 40 l Reaktor gegeben, der zuvor mit 21 kg demineralisiertem Wasser, 76 g Natriumpyrophosphat, 155 g Magnesiumsulfat-heptahydrat sowie 50 g Mersolat® K30 (40%ig in Wasser, Alkylbenzolsulfonat der Fa. Bayer) beschickt worden war. Der Reaktor wurde verschlossen, mit Stickstoff gespült und unter einem anfänglichem Stickstoffüberdruck von 1 bar auf 90°C erhitzt. Anschließend wurde  
20 während 15 Minuten 600 g einer Mischung aus iso- und n-Pentan (25/75) eingedrückt und die Suspension für weitere 10 Stunden bei 90°C gerührt. Danach wurde abgekühlt und der Reaktor entspannt. Die treibmittelhaltigen Perlen wurden über ein Drahtsieb abfiltriert und für mehrere Stunden in einem Luftstrom (Raumtemperatur) bis zu einem Innenwasser-gehalt von 0,3 Gew.-% getrocknet.

Die Perlen wurden anschließend in einem Schaufelmischer vom Typ Lödige mit 0,1 Gew.-% Glycerinmonostearat  
25 beschichtet und in einem handelsüblichen Vorschäumer vom Typ Rauscher 3 Minuten lang geschäumt. Die Dichte der vorgeschäumten Perlen lag bei 15 g/l, die Partikelgröße bei 6 mm.

Nach einer Zwischenlagerung von 12 Stunden wurden die Perlen in einem Laborautomaten der Firma Erlenbach bei einem Dampfdruck von 1,2 bar zu quaderförmigen Schaumstoffkörpern verschäumt.

30

| Versuch  | TPP (Gew.-%) | Mg(OH) <sub>2</sub> (Gew.-%) | HBCD (Gew.-%) | Brandtest B 2   |
|--|--------------|------------------------------|---------------|-----------------|
| 1  | -            | -                            | -             | nicht bestanden |
| 2  | -            | -                            | 5             | bestanden       |
| 35 3   | 10           | -                            | -             | nicht bestanden |
| 4  | -            | 10                           | -             | nicht bestanden |
| 5  | 5            | 5                            | -             | nicht bestanden |
| 40 6   | 10           | 10                           | -             | bestanden       |
| 7  | 10           | 5                            | -             | bestanden       |
| TPP bedeutet Triphenylphosphat<br>HBCD bedeutet Hexabromcyclododecan |              |                              |               |                 |

45

Die Versuche 1 bis 5 sind nicht erfindungsgemäß.

#### Patentansprüche

- 50 1. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate, die ein flüchtiges Treibmittel sowie ein Flammschutzmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flammschutzmittel mindestens 12 Gew.-% einer Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid enthalten.
- 55 2. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabspaltende Metallhydroxid Magnesiumhydroxid oder Aluminiumhydroxid ist.
3. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung roter Phosphor, ein organisches oder anorganisches Phosphat, Phosphit oder Phosphonat ist.

EP 0 834 529 A1

4. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung Triphenylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Ammoniumpolyphosphat oder Diphenylphosphat ist.
- 5 5. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von wasserabspaltendem Metallhydroxid zu Phosphorverbindung 1:1 bis 1:5 beträgt.
6. Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 10 Gew.-% eines flüchtigen Treibmittels, vorzugsweise eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, enthalten.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder die Flammenschutzmittelmischung in geschmolzenes Polystyrol eingearbeitet, die Schmelze danach granuliert und das Granulat mit Treibmittel nachimprägniert wird.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung der expandierbaren Styrolpolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder treibmittelhaltiges Polystyrol aufgeschmolzen wird, in die Schmelze die Flammenschutzmittelmischung eingearbeitet und danach die Schmelze ausgepreßt und granuliert wird.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Styrolpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Extruder Polystyrol aufgeschmolzen wird, in die Schmelze Treibmittel und die Flammenschutzmittelmischung eingearbeitet werden und danach die Schmelze ausgepreßt und granuliert wird.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von Polystyrolschaumpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß Flammenschutzmittel enthaltende expandierbare Styrolpolymerisate nach Anspruch 1 aufgeschäumt werden.
11. Polystyrol-Schaumpartikel einer Partikelgröße von 2 bis 10 mm und einer Dichte von 10 bis 50 g · l<sup>-1</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß sie 12 bis 30 Gew.-% einer Mischung aus einer Phosphorverbindung und einem wasserabspaltenden Metallhydroxid enthalten.
- 30 12. Verwendung der Schaumpartikel nach Anspruch 11 zur Herstellung von Schaumstoffen, die den Brandtest B 2 (nach DIN 4102) bestehen.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 11 7083

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |                             |  |
|--|---|-----------------------------|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)  |
| A  | <p>DATABASE WPI<br/>Section Ch, Week 9602<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br/>Class A60, AN 96-017334<br/>XP002042301<br/>&amp; JP 07 292 152 A (FUJIMASU J) ,<br/>7.November 1995<br/>* Zusammenfassung *</p> | 1-12                        | <p>C08J9/00<br/>C08L25/06<br/>C08K3/00<br/>C08K13/02<br/>//(C08K3/00,<br/>3:22,3:32),<br/>(C08K13/02,<br/>3:22,5:49)</p> |
| A  | <p>EP 0 317 849 A (NORTON COMPANY) 31.Mai 1989<br/>* Seite 3, Zeile 3 - Zeile 12; Ansprüche; Beispiele 6,7 *</p>  | 1                           |  |
| A  | <p>EP 0 257 516 A (BASF AG) 2.März 1988<br/>* Beispiele *</p>   | 1                           |  |
| A  | <p>WO 95 16736 A (DOW CHEMICAL CO) 22.Juni 1995<br/>* Beispiel 7 *</p>  | 1                           |  |
|  |   |                             | <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)</p> <p>C08J<br/>C08L<br/>C08K</p>  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |                             |  |
| Recherchenort  |   | Abschlußdatum der Recherche |  |
| DEN HAAG   |   | 13.Januar 1998              |  |
|  |   | Prüfer                      |  |
|  |   | DE LOS ARCOS, E             |  |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |   |                             |  |

EPO FORM 1503 03.82 (704C03)